STUDIEN

ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

β-NAPHTOL-α-DISULFONSAURES NATRIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HUGO FASOLT

AUS BLANKENHAIN BEI WEIMAR.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0094

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft XIII S. 1956 wurden von P. Griess zwei isomere β-Naphtoldisulfonsäuren beschrieben, welche er durch Erhitzen von β-Naphtol mit der 2—3fachen Menge starker Schwefelsäure auf 100—110° C. neben einander erhielt. Dieser schon seit längerer Zeit in der Technik zur Darstellung der beiden β-Naphtoldisulfonsäuren eingeschlagene Weg wurde auch von mir zur Herstellung des Ausgangsmaterial's für vorliegende Arbeit gewählt, die ein um so grösseres Interesse bieten musste, als sowohl die β-[1]) wie α-[2])Naphtolsulfonsäure bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid für jede der Säuren so charakteristische Resultate lieferte. Daher war es Aufgabe dieser Arbeit, die als Dissertations-Arbeit mir vorzuschlagen Herr Professor Dr. Ad. Claus die Güte hatte, das Verhalten einer der β-Naphtoldisulfonsäuren gegen Phosphorpentachlorid zu untersuchen.

---

[1]) Claus u. Zimmermann. Berl. Ber. 14. 1484.
[2]) Claus u Oehler. Berl. Ber. 15. 312.

Um zunächst Uebereinstimmung mit den von P. Griess erhaltenen Baryum- und Natriumsalzen der beiden β-Naphtoldisulfonsäuren constatiren zu können, stellte ich mir nach seiner Vorschrift obige Salze dar, indem ich β-Naphtol mit der dreifachen Menge starker Schwefelsäure auf 100—108° C. so lange erhitzte, bis sich kein Naphtol mehr nachweisen liess. Das rohe Gemenge der beiden β-Naphtoldisulfonsäuren wurde in heisses Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, das gefällte schwefelsaure Baryum noch heiss abfiltrirt und die Lösung erkalten lassen. Hierbei scheidet sich das noch in grösserer Menge vorhandene schwerer lösliche Baryumsalz der β-Naphtolmonosulfonsäure ab. Nach Abfiltriren desselben wurde die Lösung soweit eingedampft, bis sich beim Erkalten eine gallertartige Masse abschied, die nach längerer Zeit krystallinisch wurde und am zweckmässigsten erst dann zur Trennung der beiden Disulfonsäuren fraktionirt gelöst wird. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man das schwerer lösliche Isomere bald rein, während es erst nach längerer Zeit gelingt, das leichter lösliche Isomere krystallisirt zu erhalten.

Das auf diese Weise erhaltene Baryumsalz der β-Naphtol-α-Disulfonsäure krystallisirt in Nadeln, die sich häufig zu schwammähnlichen Gebilden vereinigen, löst sich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem. In Alkohol, selbst verdünntem, ist es fast unlöslich.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0,7254 Grm. zwischen Fliesspapier gut abgepresst, verloren beim Erhitzen bis auf 190° C. 0,1471 Grm. Wasser.

0,3972 Grm. bei 190° C. getrocknet lieferten 0,2093 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1231 Grm. Baryum.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 20,28%	6 H_2O = 19,75%
Ba = 30,98 „	Ba = 31,21 „

Das Baryumsalz der β-Naphtol-β-Disulfonsäure krystallisirt in Prismen, die sich schon in kaltem Wasser leicht lösen und auch von verdünntem Alkohol bei längerem Digeriren merklich aufgenommen werden.

Die Analyse ergab:

0,6564 Grm. zwischen Fliesspapier abgepresst, verloren beim Erhitzen bis auf 155° C. 0,1653 Grm. Wasser.

0,4017 Grm. bei 155° C. getrocknet gaben 0,2096 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1233 Grm. Baryum.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 25,18%	8 H_2O = 24,70%
Ba = 30,71 „	Ba = 31,21 „

Aus den Baryumsalzen wurden durch Ausfällen des Baryum's mittelst Schwefelsäure die freien Säuren dargestellt und diese mit kohlensaurem Natrium neutralisirt.

Das β-naphtol-α-disulfonsaure Natrium krystallisirt in weissen Warzen, die aus sehr kleinen Nädelchen bestehen. Schon in kaltem Wasser löst es sich leicht, von sehr verdünntem Alkohol wird es gleichfalls beim Erwärmen in bemerkenswerther Menge aufgenommen, in starkem Alkohol dagegen ist es nur sehr wenig löslich. Es wird daher aus der wässrigen Lösung durch Alhohol ausgefällt.

Das bei 140° C. getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen: [1])

1) 0,4586 Grm. gaben 0,1883 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,0610 Grm. Na.

---

[1]) Die Analysen obigen Salzes wurden aus einem später zu erörternden Grunde (vide Anm. pag. 27) in so grosser Anzahl ausgeführt.

2) 0,2248 Grm. gaben 0,0933 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03022 Grm. Na.
3) 0,2468 Grm. gaben 0,1012 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03278 Grm. Na.
4) 0,2903 Grm. gaben 0,1174 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03803 Grm. Na.
5) 0,2919 Grm. gaben 0,1179 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03819 Grm. Na.
6) 0,3676 Grm. gaben 0,1489 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,04823 Grm. Na.
7) 0,4586 Grm. gaben 0,1883 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,0610 Grm. Na.
8) 0,2641 Grm. gaben 0,1066 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03453 Grm. Na.

Gefunden:	Berechnet für die Formel
1) Na = 13,30%	$C_{10}H_6O.(SO_3Na)_2$:
2) „ = 13,44 „	
3) „ = 13,28 „	
4) „ = 13,10 „	Na = 13,22%
5) „ = 13,08 „	
6) „ = 13,12 „	
7) „ = 13,30 „	
8) „ = 13,08 „	

Das β-naphtol-β-disulfonsaure Natrium krystallisirt in schönen Tafeln oder Prismen, die in kaltem Wasser sehr leicht und beim Digeriren auch in starkem Alkohol löslich sind.

0,2641 Grm. bei 110° C. getrocknet gaben 0,1066 Grm. schwefelsaures Natrium, entsprechend 0,03453 Grm. Na.

Gefunden:	Berechnet:
Na = 13,08%	Na = 13,22%

Bei weiteren Versuchen, die beiden Disulfonsäuren auf leichtere Weise erhalten zu können, ergab es sich,

dass es durchaus nicht nothwendig ist, das Gemisch des β-Naphtol's mit 2—3 Theilen Schwefelsäure einer Temperatur von über 100° C. auszusetzen, sondern dass die fast vollständige Ueberführung des β-Naphtol's in seine beiden Disulfonsäuren schon bei einer Temperatur von 85—90° C. vor sich geht, sofern man nur genügend starke Schwefelsäure anwendet, ja dass sich sogar bei dieser Temperatur und bei Anwendung von krystallisirter Schwefelsäure ein Gemisch von Di- und Trisulfonsäuren bildet, wie beistehende Analysen des bei 140° C. getrockneten Natrium-Salzes zeigen.

1) 0,3420 Grm. lieferten 0,1507 Grm. schwefelsaures Natrium = 0,04882 Grm. Natrium.
2) 0,4320 Grm. lieferten 0,1929 Grm. schwefelsaures Natrium = 0,06249 Grm. Natrium.

Gefunden:		Berechnet:
1) Na = 14,27%	$C_{10}H_5\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_2\end{cases}$	= 13,22% Na,
2) „ = 14,465%	$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(SO_3Na)_3\end{cases}$	= 15,33% Na.

Da jedoch eine Trennung des Gemisches der Natriumsalze der Di- und Trisulfonsäuren weder durch fraktionirte Krystallisation, noch durch fraktionirtes Lösen in Wasser, ebenso wenig durch Alkohol sich leicht erreichen liess, so unterblieb das Aufsuchen einer Trennungsmethode.

Die beste Ausbeute bei der Darstellung der beiden Disulfonsäuren wurde auf folgende Weise erhalten:

Das β-Naphtol wurde in kleinen Portionen in einen Glaskolben eingetragen, in welchem die doppelte Gewichtmenge conc. Schwefelsäure abgewogen war. Beim Schütteln löst sich das β-Naphtol zu einer röthlich braunen Flüssigkeit unter Bildung von β-Naphtolmonosulfonsäure

auf. Um die überschüssige Schwefelsäure zur weiteren Einwirkung zu bringen, wurde nun der Glaskolben in ein Wasserbad gebracht, in welches er tief hineinreicht, und längere Zeit darin erhitzt. Setzt man hierauf die dem Gewichte des angewandten β-Naphtol's entsprechende Gewichtsmenge krystallisirter Schwefelsäure zu, so erfolgt die Ueberführung der β-Naphtolmonosulfonsäure in die beiden Disulfonsäuren in ziemlich kurzer Zeit und lässt sich durch das Erstarren der Masse im heissen Wasserbade wahrnehmen.

Bei dieser Behandlungsweise bilden sich keine Trisulfonsäuren, vielmehr ist die Ueberführung in die Disulfonsäuren eine fast vollständige.

Nach dem Erkalten wurde das Gemenge der freien Säuren in wenig Wasser gelöst, wobei nur eine schwache Erwärmung eintritt, die Lösung in kochendes Wasser gegossen und mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Die Lösung der Bleisalze wird von dem gefällten Bleisulfat abgehoben und erkalten lassen, die sehr geringen Mengen des sich dabei abscheidenden noch vorhandenen β-naphtolmonosulfonsauren Bleisalzes werden dann abfiltrirt und aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Hierdurch wird auch der grösste Theil des sich immer bildenden Farbstoffes mit niedergerissen und man erhält eine bedeutend reinere Säure. Nachdem das Schwefelblei entfernt, wird die Säure zur Ueberführung in die Natriumsalze mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Setzt man den kleinsten Ueberschuss des Neutralisationsmittels zu der vorher fast wein- bis röthlichgelben Flüssigkeit, so entsteht sofort eine fast schwarze Färbung mit starker bläulichgrüner Fluorescenz, welche bei Zusatz von überschüssiger freier Säure wieder verschwindet. Das erhaltene Natriumsalz wird zur Trennung der beiden Isomeren zur Trockne eingedampft, fein pulverisirt und mit 3—4 Theilen ziemlich starken Alkohol's am

Rückflusskühler digerirt. Wendet man zu verdünnten Alkohol an, so geht auch ein Theil des β-naphtol-α-disulfonsauren Natriumsalzes in Lösung. Die alkoholische Lösung wird von dem Rückstand abfiltrirt und letzterer nochmals mit Alkohol digerirt, bis dieser keine Färbung mehr zeigt. Der ungelöst gebliebene Theil wird sodann aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz der β-Disulfonsäure gewinnt man aus der alkoholischen Lösung, indem man den Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Salz in Wasser aufnimmt und mehrmals umkrystallisirt.

Während sich bei der Anwendung von nicht krystallisirter Schwefelsäure und höherer Temperatur grössere Mengen der leichter löslichen β-Naphtol-β-disulfonsäure bilden, erhält man bei der soeben geschilderten Behandlung nur geringe Mengen der leichter löslichen Modifikation, dagegen eine um so bessere Ausbeute an schwerer löslicher β-Naphtol-α-disulfonsäure.

Eine Trennung der beiden Natriumsalze durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser lässt sich nur sehr schwierig erreichen.

Es sei hier noch erwähnt, dass bei der Neutralisation der beiden Disulfonsäuren mit kohlensauren Salzen sich theilweise schwerlösliche basische Salze bilden. So hinterbleibt z. B. nach dem Eindampfen und Wiederlösen des rohen Bleisalzes ein solches basisches Salz, welches nur äusserst schwer wieder in Lösung zu bringen ist. Leitet man Schwefelwasserstoff in das in Wasser suspendirte Salz, so wird dasselbe vollständig umgesetzt und man erhält freie Disulfonsäure in wässriger Lösung.

Theoretischer Ueberblick.

Durch die mannigfachsten Versuche hat es sich im Allgemeinen herausgestellt, dass Sulfonsäuren durch Phosphorpentachlorid in der Art verändert werden, dass zunächst eine Chlorirung an Stelle der Hydroxylgruppe des SO_2OH-Restes eintritt, also ein Sulfonchlorid entsteht, aus welchem bei energischerer Einwirkung weiteren Phosphorpentachlorid's die Sulfongruppe vollständig eliminirt und durch Chlor ersetzt wird. Enthält andererseits ein Körper an Kohlenstoff gelagerte Hydroxylgruppen, so tritt auch für diese ein Chloratom ein. Da nun in der β-Naphtol-α-disulfonsäure sowohl eine Hydroxyl- wie auch zwei Sulfongruppen enthalten sind, so handelte es sich zunächst um die Frage, auf welche der verschiedenen Gruppen sich die erste Chlorirung u. s. f. erstreckt.

Combiniren wir die verschiedensten möglichen Fälle, so hätten wir eventuell zu erwarten:

1) $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\SO_3H\\SO_2Cl\end{cases}$ β-Naphtolsulfonsäuresulfonchlorid;

2) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\SO_3H\\SO_3H\end{cases}$ Chlornaphtalindisulfonsäure;

3) $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ β-Naphtoldisulfonchlorid;

4) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\SO_3H\\SO_2Cl\end{cases}$ Chlornaphtalinsulfonsäuresulfonchlorid;

5) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\SO_3H\\Cl\end{cases}$ Dichlornaphtalinsulfonsäure;

6) $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\Cl\\Cl\end{cases}$ Dichlor-β-naphtol;

7) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ Chlornaphtalindisulfonchlorid;

8) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\\Cl\end{cases}$ Dichlornaphtalinsulfonchlorid;

9) $C_{10}H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ Trichlornaphtalin.

Weiter ist es bekannt, dass die Hydroxylgruppe des β-Naphtol's sehr geneigt ist, bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid sich zu veräthern, wie dies schon von Schäffer[1]) beobachtet wurde, als er Phosphorpentachlorid auf β-Naphtol einwirken liess.

Die in dieser Beziehung äusserst interessanten Arbeiten über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α- und β-Naphtolmonosulfonsäure, die im hiesigen Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus von Oehler und Zimmermann ausgeführt wurden, ergaben, dass die α-Naphtolsulfonsäure, entgegengesetzt dem α-Naphtol (Schäffer)[1]) solche Aetherificirungen zu bilden **nicht** im Stande ist, während die β-Naphtolsulfonsäure nicht weniger als acht solcher verätherten Produkte lieferte, deren Analogien auch für die β-Naphtoldisulfonsäuren zu erwarten waren. Andererseits ging aus den angeführten Untersuchungen hervor, dass zunächst die Sulfongruppen vom Phosphorpentachlorid angegriffen werden, die Naphtol-Hydroxylgruppe dagegen sich erst dann chloriren lässt, wenn erstere bereits durch Chlor ersetzt sind.

[1]) Annal d. Chem. u. Pharm. 1869, p. 289.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der β-Naphtol-α-disulfonsäure.

Analog der erwähnten Arbeit von Claus und Zimmermann[1]) wurde auch hier im Allgemeinen derselbe Gang wie dort eingehalten, den ich des besseren Verständnisses wegen wiedergebe.

Zu allen ausgeführten Versuchen wurde das bei 140° C. getrocknete, vollständig wasserfreie und fein pulverisirte Natriumsalz angewandt, dieses je nach den zu erwartenden Reaktionsprodukten mit einer molekular wechselnden Menge Phosphorpentachlorid in einer Reibschale innig zusammengerieben und in ein für die Reaktion passend erscheinendes Glasgefäss eingefüllt. Solange die Temperatur nicht über 110° C. gesteigert wurde, diente hierzu ein Destillirkolben mit angeschmolzenem Ansatzrohr oder ein Kochfläschchen, welches mit einem Pfropfen verschlossen wurde, der mit einer langen Glasröhre versehen war, damit die sich bildende Salzsäure entweichen konnte und die Feuchtigkeit der Luft möglichst abgehalten wurde. Wurde dagegen die Temperatur über 110° C., den Siedepunkt des Phosphoroxychlorid's, gesteigert, so fand sowohl ein soeben beschriebener Destillirkolben mit Vorlage, wie auch ein Rundkolben Verwendung, welcher mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand. Andererseits wurde die Reaktion in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Je nach Anwendung der zuletzt beschriebenen Gefässe ändert sich auch die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsproduktes, während die qualitative keine Aenderung erleidet.

Nachdem die Reaktion beendet war, was eine sehr

[1]) Berl. Ber. 14. 1484.

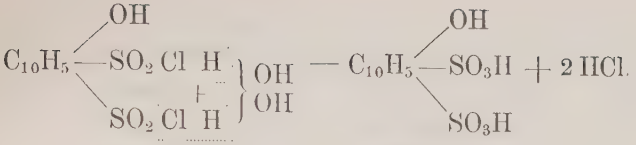
verschiedene Zeitdauer erfordert, und nachdem das Reaktionsprodukt die umgebende Temperatur angenommen hatte, wurde dasselbe mit Wasser übergossen, um die gebildeten anorganischen Bestandtheile, die ja darin löslich sein mussten, aufzunehmen. Da jedoch hierbei, solange die Temperatur nicht 110° C. überstieg, und also das Phosphoroxychlorid nicht entweichen konnte, eine sehr starke Erwärmung eintritt, so ist es nothwendig das Gefäss äusserlich zu kühlen, oft auch gleichzeitig eine grössere Menge Aether zuzusetzen, damit die Temperatur nicht zu hoch steigen kann, weil durch kochendes Wasser das Reaktionsprodukt Veränderungen ausgesetzt war. Aus eben diesem Grunde empfiehlt es sich auch, das Wasser in sehr kleinen Portionen zuzugeben. Das Wasser lässt sich leicht von dem zähen zusammengeballten organischen Produkt abgiessen. Zur Entfernung etwaiger anorganischer Einschlüsse löst man die organischen Produkte in Aether, schüttelt wiederholt mit Wasser durch und lässt das Wasser mit Hülfe eines Scheidetrichters abfliessen. Aus der so erhaltenen ätherischen Lösung lässt sich nun nur bei Anwesenheit von Trichlornaphtalin dieses direkt gewinnen, während aus allen anderen Bestandtheilen der Produkte kein sonstiger einheitlicher Körper erhalten werden kann, da nach Abdunsten des Aethers ein dicker, rothbrauner Syrup hinterbleibt, der aus einem Gemenge verschiedener Körper besteht, die ohne Ueberführung in andere Formen sich auf keine Weise trennen lassen. Diese Umbildung der Körper, durch welche ihre Trennung ermöglicht wurde, durfte dieselben nur soweit verändern, dass auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung zurückgeschlossen werden konnte. Diess liess sich nun durch Kochen mit Wasser erreichen, denn es war klar, dass wir in ihrem Verhalten gegen kochendes Wasser zwei ganz verschiedene Körperklassen erhalten mussten, nämlich solche, in welchen das eingeführte Chlor direkt am

Naphtalinkern lagert, und solche, in welchen dasselbe in die Sulfongruppe eingetreten ist. Erstere konnten durch Wasser schwerlich eine Zersetzung erleiden, letztere dagegen ihr Chlor gegen Hydroxylgruppen austauschen und hierdurch Sulfonsäuren zurückbilden. Auch war es wahrscheinlich, dass die ersteren als in Wasser unlöslich zurückbleiben, die letzteren dagegen als Sulfonsäuren darin löslich sein würden.

Diese Behandlung des gebildeten organischen Produktes, durch welche bei der β-Naphtolmonosulfonsäure so interessante Resultate erzielt wurden, diente auch mir im Allgemeinen zur weiteren Verarbeitung der erhaltenen Körper.

Die von allen anorganischen Bestandtheilen befreite ätherische Lösung wurde nach Abdestilliren des Aethers mit Wasser übergossen und anhaltend gekocht. In allen ausgeführten Versuchen löst sich schon nach kurzer Zeit ein Theil des Produktes mit röthlichgelber bis braunrother Farbe auf, während andere Theile entweder ganz ungelöst bleiben oder erst nach längerem Kochen vom Wasser aufgenommen werden. Durch Filtration trennt man die in Wasser unlöslichen von den darin löslichen, lässt erkalten und filtrirt, sofern sich in heissem Wasser lösliche, in kaltem aber unlösliche Körper abscheiden. Die auch in kaltem Wasser löslichen Produkte ergeben beim Concentriren dunkelbraune Massen, aus denen sich nichts gewinnen liess. Nach dem im Vorhergehenden ausgesprochenen geht nun hervor, dass diese Massen aus Sulfonsäuren bestehen, welche sehr leicht in Wasser löslich sind. Zur weiteren Verarbeitung wurden daher ihre Natriumsalze dargestellt, welche voraussichtlich schwerer löslich sein würden, als die freien Säuren.

Beim Eindampfen der auch in kaltem Wasser löslichen Produkte entweicht eine grosse Menge freier Salzsäure, welche beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser nach folgendem Reaktionsschema z. B. entstanden war:



Es würde sich sonach ein Eindampfen empfehlen, wäre nicht der Uebelstand dabei, dass sich die eingedampften Körper stark bräunen und dann eine fast schwarzbraune Lösung geben, die sich zur weiteren Verarbeitung schlecht eignet. Es wurde daher vorgezogen, die erkaltete wässrige Lösung direkt mit kohlensaurem Natrium zu neutralisiren, obschon hierdurch bedeutende Mengen von Chlornatrium entstehen. Dies ergiebt abermals eine Trennungsmethode, da sich zum Theil so schwer lösliche Salze bilden, dass sie sofort aus der noch heissen Flüssigkeit ausgeschieden werden, während beim Erkalten etwas leichter lösliche Natriumsalze auskrystallisiren konnten, und bei fractionirter Concentration der Mutterlaugen die noch leichter löslichen gefunden werden mussten. Bei diesen letzten Fraktionen ist das Chlornatrium allerdings ein störender Faktor, ebenso wie vorhandenes phosphorsaures Natrium, welches durch theilweise oder gänzliche Zerstörung von Phosphorsäureäthern unter Abspaltung von Phosphorsäure in diese Lösung gelangt. Sollten in den erhaltenen Mutterlaugen noch leichter lösliche Salze vorhanden sein, so sind dieselben mit Schwefelsäure einige Zeit zu digeriren und mit überschüssigem kohlensaurem Baryum zu neutralisiren, wodurch wenigstens zum Theil Baryumsalze gebildet werden, die durch geringere Löslichkeit sich auszeichnen.

Diejenigen Reaktionsprodukte, die von etwa 160° C. an dargestellt wurden und mit Wasserdämpfen flüchtige Körper enthielten, wurden deshalb mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch ihre Trennung von den übrigen in Wasser unlöslichen Verbindungen sich bewerkstelligen liess.

Dieser Gang wurde im Allgemeinen bei einer ganzen Reihe von ausgeführten Versuchen beibehalten; In den Fällen, in welchen eine Modificirung des Verfahrens durch die Natur der entstandenen Körper nöthig wurde, ist dies bei den einzelnen Versuchen, von denen ich einige anführen werde, angegeben.

Um zunächst die Frage entscheiden zu können, auf welche der verschiedenen durch Phosphorpentachlorid angreifbaren Gruppen sich die erste Einwirkung erstreckt, wurde ein Molekül β-naphtol-α-disulfonsaures Natrium mit einem Molekül Phosphorpentachlorid in der angegebenen Weise gemengt, das Gemenge in ein Kölbchen eingefüllt, welches durch einen mit langem Glasrohr versehenen Pfropfen verschlossen wurde, und sowohl bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen, als auch eine 2. Portion auf 60—70° C. 1 Stunde lang erhitzt. Da auch bei Anwendung von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wie 1 Stunde lang bei 60—70° C., im Wesentlichen keine anderen Körper erhalten wurden, wie die bei dem ersten Versuch entstandenen, so führe ich diese Versuche nicht einzeln auf. Die Ausbeute dagegen wird durch die Anwendung des zweiten Molekül's Phosphorpentachlorid, ebenso wie durch Steigerung der Temperatur auf 60—70° C., eine bedeutend bessere. Während bei den früheren Versuchen ziemlich viel Natriumsalz unverändert blieb, so war die Umsetzung desselben unter diesen Bedingungen eine fast vollständige. In der Folge wurde daher die Reaktion stets mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid bei 60—70° C. eine Stunde lang vorgenommen.

Schon nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Sobald die Salzsäureentwicklung aufgehört, wird das Reaktionsprodukt in der beschriebenen Weise mit Wasser übergossen, das organische Produkt in Aether gelöst, dieser mit Wasser

wiederholt durchgeschüttelt und letzteres mittelst eines Scheidetrichters vom Aether getrennt. Der Aether ist gelblich gefärbt und bildet bei längerem Stehen zwei Schichten, eine untere dunkler und eine obere heller gefärbte, welche jedoch beide die gleiche qualitative Zusammensetzung haben. Bei nochmaligem Durchschütteln mit Wasser verschwinden die Schichten wieder.

Aus dieser ätherischen Lösung liess sich, wie schon erwähnt, auf keine Weise ein einheitlicher Körper isoliren, so dass auf die Gewinnung des erwarteten Disulfonchlorid's verzichtet werden musste und die weitere Verarbeitung wie folgt ausgeführt wurde.

Nach Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit Wasser anhaltend gekocht, wobei sich derselbe auflöst; die heisse saure Lösung wird mit kohlensauren Natrium neutralisirt und, da auch nach dem Erkalten keine Abscheidung erfolgte, zur fraktionirten Krystallisation concentrirt. Zunächst scheidet sich ein Gemenge von Produkten ab, welches neben ursprünglichem Natriumsalz, Natriumphosphat und Chlornatrium einen Körper enthält, der mit einem später in grösserer Menge erhaltenen identisch ist, und dort näher beschrieben werden wird. Derselbe ist nur sehr schwer in diesem Gemisch aufzufinden; mit Hülfe seines schwer löslichen Silbersalzes gelingt es jedoch ihn nachzuweisen. Bei weiterer Concentration krystallisirt ein Gemenge von ursprünglichen Salz mit Natriumphosphat und Chlornatrium aus, welches nur schwer zu trennen ist, aber in welchem durch die, in alkalischer Lösung stark auftretende, Fluorescenz die Anwesenheit des disulfonsauren Salzes leicht nachzuweisen ist.

Da nun bei dieser Behandlungsweise das ursprüngliche Salz, welches ja in Aether unlöslich ist, im Wesentlichen nur aus zwei Verbindungen zurückgebildet werden konnte, nämlich aus β-Naphtoldisulfonchlorid oder einem

durch Austritt von Salzsäure hieraus entstandenen inneren Anhydrid, und diese Körper selbst auf keine Weise isolirt werden konnten, so lag es nahe, dieselben durch Ueberführung in das entsprechende Amid in, zur Isolirung handlichere, Verbindungen überzuführen. Dem zu Folge wurde das in Aether gelöste Reaktionsprodukt zur Entfernung alles Wassers längere Zeit über Chlorcalcium gebracht und häufig stark mit demselben geschüttelt. Nach kurzer Zeit haftete sich an das Chlorcalcium ein klebriger, bräunlicher Körper an, der nach Abfiltriren der ätherischen Lösung und nach Lösen des Chlorcalcium's in Wasser zum grössten Theil zurückbleibt und beim Verbrennen einen bedeutenden anorganischen Rückstand hinterlässt. Es scheint das Calciumsalz des bis jetzt in allen Versuchen aufgefundenen Körpers zu sein (dessen Beschreibung nachfolgen wird), da durch salpetersaures Silber gleichfalls ein schwerlösliches Silbersalz gewonnen wird, welches mit dem aus der ersten Krystallisation gewonnenen identisch zu sein scheint. Die ätherische Lösung, welche viel heller geworden war, wurde in ein Kölbchen filtrirt und in dieses trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Sofort scheidet sich ein weisser Körper ab, der Chlorammonium ist, und dem sich bald ein hellgelb gefärbter Körper beimischte. Dies schien das erhoffte Sulfamid zu sein. Alle Versuche jedoch, dasselbe durch irgend welches Lösungsmittel vom Chlorammonium zu trennen, scheiterten an den gleichen Löslichkeitsverhältnissen der Körper: Zwar wurde durch Zerreiben mit Wasser ein ganz geringer Rückstand erhalten, welcher als in Wasser etwas schwerer löslich zurückblieb, und sich in warmem Alkohol leichter löste, allein derselbe konnte nicht näher untersucht werden, da er nur in sehr geringer Menge auftritt und beim Verbrennen noch anorganische Bestandtheile zurücklässt. Beim Lösen in warmem Wasser liefert derselbe gleichfalls ein schwer-

lösliches Silbersalz. Da andererseits die wässrige Lösung des Chlorammonium's und des eventuellen Sulfamid's Fluorescenz zeigt, so konnte kein Zweifel sein, dass das ursprüngliche Salz zurückgebildet worden war. Danach haben wir entweder **gar nicht** oder **nur zum Theil** ein Sulfamid erhalten, oder es zersetzt sich dasselbe rasch bei Zusatz von Wasser unter Aufnahme desselben zu dem Ammoniumsalz der ursprünglichen Säure. Vielleicht sind es aber auch verätherte Produkte, die durch das Ammoniak eine Veränderung erlitten, und bei Wasserzusatz ihre ätherische Bindung lösten und in das Ammoniumsalz der ursprünglichen Säure übergingen.

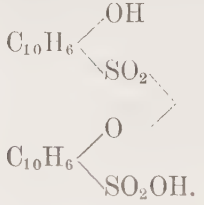
Beim Einschliessen des mit Phosphorpentachlorid gewonnenen Produktes mit absolutem Alkohol in zugeschmolzene Röhren und Erhitzen derselben auf 100° C. konnte gleichfalls kein Sulfonsäureäther erhalten werden, was für die zuletzt ausgesprochene Ansicht sprechen würde.

Diese, mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid bisher bei einer Einwirkungszeit von 1 Stunde bei 60—70° C. erhaltenen, Reaktionsprodukte erhalten eine wesentlich andere Umbildung, wenn man die Einwirkung bei 60—70° C. **solange** andauern lässt, als sich noch Salzsäuredämpfe mehr entwickeln, auch wenn man die Temperatur auf 55—60° C. zurückgehen lässt und wieder bis auf 65—70° C. steigert. Hierbei erhält man als ausschliessliches Produkt einen Körper, der aus seiner wässrigen Lösung durch Mineralsäuren ausgefällt wird, und der Chlor, Phosphor und Schwefel enthält. Man gewinnt denselben, indem man zu dem auf obige Weise erhaltenen und erkalteten Reaktionsprodukt zur Entfernung der anorganischen Substanzen Wasser zusetzt und gleichzeitig äusserlich kühlt. Nachdem man das Wasser, welches nur wenig der zähen, zusammengeballten, organischen Masse aufgenommen hat, abgegossen hat, löst man das auf diese Weise theilweise gereinigte Produkt unter Umschütteln

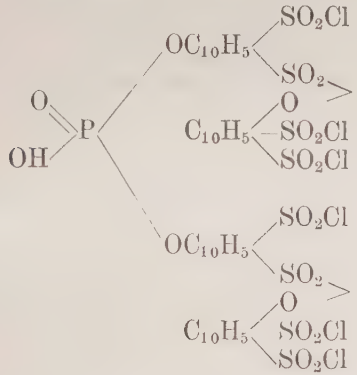
in Wasser, welches in kleinen Portionen zugesetzt wird, und fällt die mit gelblicher Farbe in Lösung gegangene organische Säure durch Salzsäure aus. Da dieselbe beim längeren Stehen mit Wasser eine theilweise Zersetzung in sofern erleidet, dass schon hierbei sich Phosphorsäure und Chlor abspaltet, so muss sie möglichst rasch, am zweckmässigsten in kleinen Portionen durch Glaswolle, abfiltrirt werden.

Die so erhaltene freie Säure ist ein bräunlicher Körper, welcher äusserst hykroskopisch und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Beim Kochen mit Salpetersäure oder Alkalien spaltet sich die gesammte Phosphorsäure und alles Chlor ab, während nun eine Säure resultirt, die mit der ursprünglichen β-Naphtol-α-disulfonsäure nicht identisch ist, da sie Salze bildet, die etwas schwerer löslich sind, vor Allem aber in alkalischer Lösung keine Fluorescenz zeigen. Diese Salze sind dieselben, wie diejenigen, welche schon bei den früheren Versuchen in geringer Menge auftraten, und für welche auf diese Stelle verwiesen wurde.

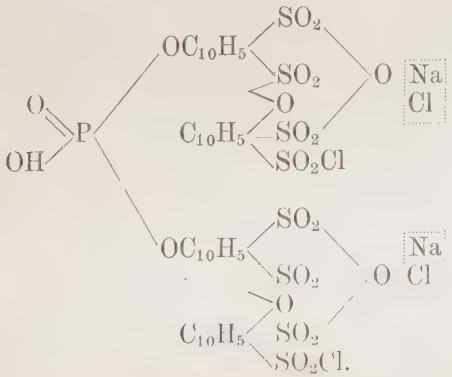
Hierdurch muss es als erwiesen angesehen werden, dass dieser Körper ausser seiner Verätherung mit Phosphor auch sonst noch am Kohlenstoff ätherificirt sein muss, denn sonst müsste nach Abspaltung des Phosphor's und des Chlor's die ursprüngliche Säure erhalten werden. Auch die β-Naphtolmonosulfonsäure liefert einen derartigen Aether, welcher sich nach dem Lösen des bei 60° C. erhaltenen Reaktionsproduktes in kochendem Wasser beim Neutralisiren dieser wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kalium als Kaliumsalz abschied, durch Analysen als ein β-Naphtolsulfonsäureäther der β-Naphtolsulfonsäure erkannt wurde und durch nachfolgendes Schema verdeutlicht wird:



Bei der für die β-Naphtol-α-disulfonsäure ausgeführten Reaktion tritt nun gleichzeitig noch eine weitere Aetherificirung der Naphtolhydroxylgruppe des analogen Sulfonchlorid's mit Phosphorsäure ein, und zwar veräthert sich die Phosphorsäure zwei Mal mit je einer Naphtolhydroxylgruppe des Sulfonchlorid's, so dass nachstehender Körper resultiren würde:



Die ausgeführten Analysen ergaben jedoch stets zu wenig Chlor, so dass noch eine **weitere** Aetherificirung von Chlor mit noch unveränderten sulfonsauren Natriumgruppen eingetreten sein muss, wie dies etwa folgendes Reaktionsschema verdeutlichen würde:



Für diesen Körper berechnen sich 2,355% P und 5,712% Cl, während der mittelst rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zersetzte Körper nachfolgende Resultate lieferte:

0,5329 Grm. gaben 0,1231 Grm. Chlorsilber = 0,03045 Grm. Chlor = 5,715% Cl.

0,5329 Grm. gaben 0,0382 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0106685 Grm. P = 2,002% P.

Bei einer zweiten Chlorbestimmung, bei welcher das Chlor durch Kochen mit Salpetersäure abgespalten wurde, lieferten 0,3306 Grm. = 0,0699 Grm. AgCl = 0,01729 Grm. Cl = 5,231% Cl.

Bei den Versuchen, Salze dieser, Chlor und Phosphor enthaltenden, Säure darzustellen, tritt ebenfalls eine Abspaltung von Chlor und Phosphorsäure ein, während sich nun Salze der erwähnten chlor- und phosphorfreien Säure bilden.

Man erhält diese Salze am besten, indem man zu der alkoholischen Lösung der freien Säure nicht zu verdünnte wässrige Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden zutropfen lässt. Das in verdünntem Alkohol schwerer lösliche Salz wird ausgefällt, während das Phosphat und das Chlormetall grösstentheils gelöst bleiben. Durch nochmaliges Lösen des abfiltrirten Rückstandes in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol wird es sodann gereinigt.

Aber auch diese Salze besitzen keine grosse Beständigkeit; bei häufigeren Lösen unter Erwärmen und beim Umkrystallisiren oder beim Ausfällen mit Alkohol zersetzen sie sich und gehen in das ursprüngliche disulfonsaure Salz über, wie sich durch die nach und nach auftretende Fluorescenz in alkalischer Lösung nachweisen lässt.

Auch aus der, von der ausgefällten, Chlor- und Phosphorsäure enthaltenden, Säure abfiltrirten Lösung, welche zur Vertreibung der Salzsäure zur Trockne eingedampft wurde, lassen sich durch Neutralisation mit

Natronlauge noch Spuren von Natriumsalz obiger Säure nachweisen, jedoch hat sich auch hier durch das Eindampfen grösstentheils die ursprüngliche Säure zurückgebildet.

Durch salpetersaures Silber wird aus der wässrigen Lösung des Salzes dieser Säure ein sehr schwerlösliches Silbersalz als weisser lederartiger Körper gefällt, der sich jedoch selbst nach dem Kochen sehr schwer filtriren lässt und auf dem Filter schwarzbraun wird.

Das chlor- und phosphorfreie Baryumsalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

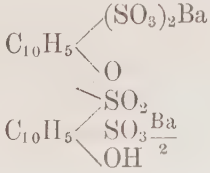
0,2549 Grm. liessen nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter beim Auflösen der Schmelze in Wasser zurück 0,1124 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,06609 Grm. Baryum = 25,928% Ba, entsprechend 0,047317 Grm. Schwefelsäure = 18,563% SO_4H_2.

Aus der filtrirten Lösung wurden sodann nach dem Neutralisiren mit Salzsäure durch Chlorbarium ausgefällt 0,1861 Grm. schwefelsaures Baryum = 0,078343 Grm. SO_4H_2 = 30,735% SO_4H_2. Folglich:

30,735%
+ 18,563%

49,298% = Gesammtmenge der SO_4H_2.

Aus der Formel:



berechnet sich 25,905% Ba und 49,483% SO_4H_2.

Da schon durch diese Versuche konstatirt worden war, dass auch unsere Disulfonsäure grosse Neigung besitzt, sich bei ihrer Behandlung mit Phosphorpentachlorid zu verätheren, und da diese Körper ein geringeres Interesse bieten, als die zu erwartenden Endprodukte, wie ein Di-

chlornaphtol und Trichlornaphtalin, so unterblieb die Darstellung der zwischen 70—160° C. sich bildenden Zwischenprodukte, welche eine ganze Reihe verätherter Chlor- und Schwefel-, eventuell auch Phosphor- enthaltender Körper zu versprechen scheinen, da wenigstens bei einem Versuch in zugeschmolzener Röhre und Anwendung von fünf Molekülen Phosphorpentachlorid bei einer Temperatur von 148° C. andere Körper sich erhalten liessen, wie die bei 160—170° C. entstandenen.

Zur Darstellung der Endprodukte wurde das disulfonsaure Salz mit fünf Molekülen Phosphorpentachlorid bei einer allmählig auf 160—170° C. erhöhten Temperatur der Einwirkung in einem Destillirkölbchen mit Vorlage während einiger Stunden überlassen. Bei 160° C. etwa beginnt die Bildung von Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin. Das gebildete Produkt unterscheidet sich äusserlich fast nicht, von den früher bei 60—70° C. gewonnenen.

Da nun anzunehmen war, dass ein gebildetes Trichlornaphtalin und ebenso ein Dichlornaphtol mit Wasserdämpfen flüchtig sein würde, so trat hier an Stelle des einfachen Kochens des Produktes mit Wasser eine gleichzeitige Destillation mit Wasserdämpfen: Und in der That verflüchtigen sich auch Körper, auf die ich später zurückkommen werde, wenn auch die Ausbeute eine sehr geringe ist. Es handelte sich deshalb zunächst darum, eine bessere Ausbeute zu erzielen, und hierzu dienten nachstehende Versuche.

Schon bei der Gewinnung des α-Chlornaphtalin's mittelst Phosphorpentachlorid aus α-Naphtol hatte es sich ergeben, dass bei rascher Erwärmung auf 150° C. im Oelbade [1]) der von Schäffer erhaltene Trinaphtolphosphorsäureäther **nicht** entsteht, sondern ausschliesslich

[1]) Claus u. Oehler, Berl. Ber., 15. 312.

α-Chlornaphtalin gebildet wird. Sonach schien es wahrscheinlich, dass auch unsere Disulfonsäure eine bessere Ausbeute an Chloriden ergeben würde, wenn die Temperatur möglichst rasch auf 160—170° C. gebracht wurde. Die Ausbeute an mit Wasserdämpfen flüchtigen Körpern wurde hierdurch allerdings eine grössere, blieb aber immerhin noch gering. Deshalb überschichtete ich das erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Erkalten nochmals mit Phosphorpentachlorid und erhitzte wieder auf 160 – 170° C., wodurch abermals eine, wenn auch nicht sehr bedeutende, Steigerung der Ausbeute sich erzielen liess. Auch jetzt destillirte eine Flüssigkeit mit etwas Phosphorpentachlorid vermischt ab, selbst wenn diese Manipulation zum dritten Male wiederholt wurde. Obgleich sich in dem oberen Theil des Kolbens, in welchem die Reaktion vorgenommen wurde, eine ganze Schicht von Phosphorpentachlorid ansetzte, so schien es doch nicht unwahrscheinlich, dass die überdestillirende Flüssigkeit aus durch Dissociation entstandenem Phosphortrichlorid bestehen würde. Der Siedepunkt derselben wurde jedoch bei 110° C., dem Siedepunkte des Phosphoroxychlorid's gefunden, während nur geringe Spuren von bei 74° C. siedenden Phosphortrichlorid sich nachweisen liessen. In dem flüssigen Phosphoroxychlorid setzt sich nun eine immer grösser werdende Menge von Phosphorpentachlorid an, wodurch der Verbrauch desselben sehr bedeutend wird. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes wurde das Gemenge des Natriumsalzes mit fünf Molekülen Phosphorpentachlorid in ein Rundkölbchen eingefüllt und darin am Rückflusskühler auf 170—180° C. rasch erhitzt. Das gebildete Phosphoroxychlorid spült das sublimirte Phosphorpentachlorid in den Kolben zurück, wodurch letzteres wieder zur Einwirkung gebracht wird. Dennoch blieb auch hier die Ausbeute sehr wesentlich gegen die bei der Chlorirung der β-Naphtolmonosulfonsäure erhaltene zurück, weshalb in einem neuen Versuch eine weitere

Steigerung der Temperatur bis auf 200° C. vorgenommen wurde, wodurch aber ebenso wenig befriedigende Resultate erhalten wurden. Ein Versuch, die Einwirkung des Phosphorpentachlorid's in zugeschmolzener Röhre bei einer Temperatur von 180° C. durch den entstehenden Druck zu befördern, gelang gleichfalls nicht. Sonach ist es sehr wahrscheinlich, dass die einmal gebildeten Phosphorsäureäther sich nur sehr wenig durch weiteres Phosphorpentachlorid zerlegen lassen, andererseits befördert das nicht abdestilliren könnende Phosphoroxychlorid die Bildung von Phosphorsäureäthern.

Es ist mir demnach auf keine Weise gelungen, eine wirklich als gut zu bezeichnende Ausbeute zu erzielen; im Allgemeinen wird die beste Methode aus einem später zu erörternden Grund die sein, die Reaktion in einem Destillirkolben mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid vorzunehmen.

Die unter den verschiedenen Umständen erhaltenen Produkte wurden auf die angegebene Weise mit Wasser und Aether behandelt und die aus den gereinigten ätherischen Lösungen nach Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstände jeweils der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Während bei gleicher Behandlung der α-Naphtolsulfonsäure zuerst das Chlornaphtol, dann erst Dichlornaphtalin übergeht, so destillirte bei unserer Disulfonsäure ebenso wie bei der β-Naphtolmonosulfonsäure zuerst das gechlorte Naphtalin, dann erst das entsprechende Chlornaphtol über. Zunächst wird nämlich ein Körper übergerissen, der eine mehr oder minder gelbliche Färbung zeigt, sich beim Schütteln zusammenballt und beim Erwärmen des Wassers zu öligen Tropfen schmilzt. Es ist das ein Gemenge von Tri- und Tetrachlornaphtalin, dem etwas Dichlornaphtol anhängt. Aus der Bildung eines Tetrachlornaphtalin's ersehen wir, dass eine weitere

Chlorirung von Trichlornaphtalin eingetreten ist, während das Dichlornaphtol eine solche nicht erleidet. So sehr diese Bildung eines Tetrachlorid's auffallen musste, so hatte es sich doch bei allen Versuchen gebildet, wenn auch bald in grösserer bald nur geringer Menge. Erklären lässt sich diese Thatsache nur dadurch, dass ein Theil des Phosphorpentachlorid's zu Phosphortrichlorid und zwei Chlor dissocirte und dieses das Trichlornaphtalin zu einen Tetrachlornaphtalin weiter chlorirte.[1])

Auf Grund dieser Betrachtung wurde noch ein weiterer Versuch ausgeführt, indem das Gemenge des Ausgangsmaterial's mit Phosphorpentachlorid in zugeschmolzener Röhre auf 148° C. erhitzt wurde, also auf diejenige Temperatur, bei welcher die Dissociation des Phosphor-

[1]) Dass diese Wirkungsweise des Phosphorsuperchlorid's nicht etwa vereinzelt dasteht, ist in der neuesten Zeit durch eine Reihe von Reaktionen im hiesigen Laboratorium bestätigt worden: Nachdem wohl zuerst die chlorirende Wirkung von Phosphorpentachlorid auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff von Claus und Häusinger von Waldegg (Berl. Ber. 8. 604) für das Azophenylen nachgewiesen war, sind in neuerer Zeit im hiesigen Laboratorium noch eine Anzahl von ähnlichen Thatsachen aufgefunden worden. So wird vor Allem bei der Destillation von cumol-β-sulfonsauren Salzen nach Claus und Woge neben geringen Mengen von Cumolmonochlorid ein Gemisch der entsprechenden Di-, Tri- und Tetrachloride erhalten; so entsteht nach Claus und Schaare bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin nicht das durch Substitution des Sauerstoff's durch Chlor sich ableitende Derivat, sondern es erfolgt die Substitution zweier Wasserstoffatome im Diphenylaminrest durch zwei Atome Chlor. Abgesehen von anderen, dürften diese mit aller Bestimmtheit nachgewiesenen Thatsachen genügen, um die oben ausgesprochene Vermuthung über die Bildung des Tetrachlornaphtalin's zu rechtfertigen; übrigens habe ich es doch nicht unterlassen, durch besondere Versuche zu konstatiren, dass in dem von mir verwandten Material absolut nicht — wie man vielleicht à priori hätte vermuthen können — ein naphtoltrisulfonsaures Salz enthalten war, aus dem sich das gefundene Tetrachlorid hätte ableiten lassen.

pentachlorid's beginnt. Die Hoffnung, mit Hülfe des entstehenden Druckes schon bei dieser Temperatur Trichlornaphtalin zu erhalten, wurde jedoch getäuscht, denn es bildete sich nicht einmal Dichlornaphtol, überhaupt kein mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper.

Die Bildung eines Tetrachlornaphtalin's ist der Grund, weshalb die Darstellung des Trichlorid's vortheilhafter in einem Destillirkolben vorgenommen wird, weil hier eine geringere Menge Tetrachlorid erhalten wird, da das dissocirte Chlor leichter entweichen kann, wie bei den am Rückflusskühler angestellten Versuchen, wo es sich ausserdem in der kalten Kühlröhre wieder mit dem schon bei 74° C. siedenden Phosphortrichlorid vereinigen kann und das zurückgebildete Phosphorpentachlorid in dem heissen Kolben von Neuem dissocirt und dadurch abermals höhere Chlorprodukte bilden kann. In zugeschmolzener Röhre, aus der nichts entweichen kann, wird es daher auch höhere Chlorprodukte, als die erwarteten, bilden.

Es sei hierbei erwähnt, dass das Trichlorid mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig ist, wie das Tetrachlorid, dass eine Trennung sich dadurch jedoch nicht erreichen lässt.

Verfolgen wir jetzt die Destillation des Reaktionsgemenges mit Wasserdämpfen weiter, so zeigt sich, dass nach dem Ueberdestilliren des Tri- und Tetrachlornaphtalin's ein sich schon durch sein Aeusseres von diesen unterscheidender Körper übergeht, der sich in glänzenden Flocken absetzt, welche aus dem erwarteten Dichlornaphtol bestehen. In den meisten Fällen wird jetzt die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes klar und scheidet bei starken Erkalten seidenglänzende Fäden ab, welche gleichfalls Dichlornaphtol sind, sich aber in ihrem fein vertheilten Zustand nicht filtriren lassen. Deshalb wurde dasselbe vollends mit Wasserdämpfen übergetrieben und lässt sich nun leicht filtriren.

In allen Fällen ist es rathsam, das destillirte Wasser

längere Zeit stehen und gut abkühlen zu lassen, auch einige Male durcheinander zu schütteln, da sich dann die aus Dichlornaphtol bestehenden Flocken mehr zusammenballen und sich in wolkigen Gebilden zu Boden setzen, so dass sich ein grosser Theil des Wassers abgiessen lässt, andererseits durch das Stehenlassen und Abkühlen noch weiteres Dichlornaphtol, welches in Wasser, selbst in kaltem, nicht ganz unlöslich ist, gewonnen werden kann.

Nachdem sämmtliches Dichlornaphtol mit Wasserdämpfen übergegangen war, wurde das rückständige Produkt zur Trennung eines auf dem Boden zusammengeflossenen schwarzbraunen pechartigen Körpers abfiltrirt und die klare, rothgelbe, sauer reagirende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt. Sofort scheidet sich aus der heissen Lösung ein schwerlösliches Natriumsalz aus. Durch längeres Kochen dieses Salzes mit Salpetersäure oder Alkalien lässt sich auch hier die Phosphorsäure direkt nachweisen, während Chlor erst durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nachgewiesen werden konnte. Hieraus geht hervor, dass wir es hier mit einer Säure zu thun haben, in welcher das Chlor direkt am Naphtalinkern sitzt, während der Phosphor durch Sauerstoff verätherт ist. Das Natriumsalz löst sich schwer in kalten, leichter in heissen Wasser und Alkohol. Durch salpetersaures Silber wird ein weisses, lederartig aussehendes Silbersalz gefällt, welches sich bald an der Luft bräunt.

Leider konnte diese Säure noch nicht näher untersucht werden, jedoch scheint sie ein Phosphorsäureäther des Dichlornaphtol's zu sein. Wurde sehr lange mit Wasserdämpfen destillirt, so findet durch Neutralisation mit Natriumcarbonat keine Abscheidung dieses Körpers mehr statt, weil durch die Wasserdämpfe der Körper allmählig eine Zerlegung in Dichlornaphtol und Phosphorsäure erlitt.

Auch der auf dem Boden des Destillationsgefässes zusammengeflossene pechartige Körper konnte bis jetzt einer näheren Untersuchung nicht unterworfen werden.

Betrachten wir jetzt die mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper etwas näher. Zunächst handelte es sich um Auffindung eines Verfahrens, wodurch sich die drei erhaltenen Körper vollständig trennen lassen, denn wenn dieselben auch eine verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen zeigen, so ist es mir doch nicht gelungen, sie durch fraktionirtes Auffangen des Destillates trennen zu können, auch wäre bei der an und für sich schon sehr geringen Ausbeute durch die Portionen, welche Gemenge von einem übergegangenen zu dem folgenden übergehenden Körper enthielten, ein zu grosser Verlust entstanden. Wie vorauszusehen war, haben wir es zunächst mit einem Trichlornaphtalin und einem Dichlornaphtol zu thun und es muss daher die phenolartige Natur des letzteren ein Mittel zur Trennung bieten, welches eine vollständig quantitative Trennung der zwei ganz verschiedenen Körperklassen gestattet. Dieses besteht darin, dass man das Gemenge der erhaltenen Körper mit Natronlauge digerirt. Das saure Eigenschaften repräsentirende Dichlornaphtol wird zu Dichlornaphtolnatrium mit röthlicher Farbe gelöst, während die gechlorten Naphtaline unverändert bleiben. Nachdem die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt worden war, wurde letzterer nochmals mit Natronlauge auf dem Wasserbade einige Stunden digerirt, wobei sich abermals ein Theil des Rückstandes löste. Da es nun nicht unmöglich sein konnte, dass eines der drei Chloratome des Trichlornaphtalin's beweglich geworden war, also eines Austausches gegen eine Hydroxylgruppe fähig war, so wurde die Lösung, nachdem das Chlornaphtol mittelst Salpetersäure wieder ausgefällt und abfiltrirt worden war, auf Chlor untersucht, jedoch ohne Erfolg.

Der so vom Dichlornaphtol gereinigte Rückstand wurde nun aus den verschiedensten Lösungsmitteln fraktionirt umkrystallisirt und nun ergab es sich aus den ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen und Analysen, dass wir es mit einem Gemisch von Tri- und Tetrachlornaphtalin zu thun hatten.

Der Schmelzpunkt, der nach und nach vollständig farblos erhaltenen Krystalle ging eines Theils von etwa 85° C., welchen Schmelzpunkt das rohe Gemenge zeigte, auf 58° C. herab, anderen Theils stieg er bis zu 174° C. Die Analysen lasse ich gleichfalls hier folgen.

Eine Chlorbestimmung des bei 58° C. schmelzenden Körpers ergab folgende Zahlen:

0,3257 Grm. lieferten 0,6057 Grm. AgCl = 0,1498 Grm. Cl = 46,008% Cl.

Eine Elementaranalyse des Körpers vom Schmelzpunkt 60° C. ergab:

0,2182 Grm. lieferten 0,4101 Grm. CO_2 = 0,1119 Grm. C = 51,27% C.

0,2182 Grm. lieferten 0,0431 Grm. H_2O = 0,004789 Grm. H = 2,194% H.

Ein bei 100° C. schmelzendes Gemenge lieferte nachstehende Zahlen:

0,3651 Grm. gaben 0,7329 Grm. AgCl = 0,1813 Grm. Cl = 49,66% Cl.

Bei einem Schmelzpunkte von 166° C. wurden aus:

0,2420 Grm. = 0,5224 Grm. AgCl erhalten = 0,12924 Grm. Cl = 53,402% Cl;

und endlich ergab der bei 174° C. schmelzende Körper die Zahlen:

0,2916 Grm. lieferten 0,62942 Grm. AgCl = 0,1557 Grm. Cl = 53,40% Cl.

Stellen wir diese Resultate zusammen, so ersehen wir, dass wir es mit einem bei 58° C. schmelzenden Tri-

chlornaphtalin und einem bei 174° C. schmelzenden Tetrachlornaphtalin zu thun haben.

Gefunden:		Berechnet:	
Bei Smp. 58° C	= 46,008% Cl.		
„ „ 60° C	= 51,27 „ C.	$C_{10}H_5Cl_3$	= 46,004% Cl.
„ „ 60° C	= 2,194 „ H.		= 51,836 „ C.
„ „ 100° C	= 49,66 „ Cl.		= 2,160 „ H.
„ „ 166° C	= 53,402 „ Cl.		100,
„ „ 174° C	= 53,40 „ Cl.	$C_{10}H_4Cl_4$	= 53,382% Cl.

Die Trennung des Trichlornaphtalin's von dem Tetrachlorid ist um so schwieriger, als beide Körper sehr leicht zusammen krystallisiren können und beide fast gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen: Beide sind in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heissem, sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Das Tetrachlornaphtalin ist in Aether etwas schwerer löslich als das Trichlorid und diente diese Eigenschaft zur Trennung der beiden Körper. Die Lösung der Körper in Aether, der $^1/_4$ des Volumen's absoluter Alkohol zugesetzt wird, lässt man zur Krystallisation verdunsten. (Der Zusatz von Alkohol verhindert das Ueberklettern der Flüssigkeit über den Rand des Krystallisationsgefässes und bewirkt eine langsamere Verdunstung des Aethers.)

Zuerst scheidet sich das Tetrachlornaphtalin in ästig verzweigten, schönen, seideglänzenden Nadeln aus, vermengt mit nur wenig Trichlornaphtalin. Dann folgen Gemische beider Körper und zum Schluss krystallisirt das Trichlornaphtalin in prachtvollen, stark glänzenden, farblosen Nadeln aus. Durch fortgesetztes fraktionirtes Krystallisiren gelingt es so beide Körper zum grössten Theile zu trennen. Beide sublimiren, liefern aber nur undeutliche Beschläge, selten etwas besser ausgebildete Krystallnädelchen und lassen sich hierdurch nicht trennen.

Ob ihre Trennung durch Destillation nicht zweckmässiger zu erreichen ist, konnte leider nicht constatirt werden, jedoch scheint dies nicht unwahrscheinlich.

Das Trichlornaphtalin scheint identisch zu sein mit dem von Widmann[1]) aus $C_{10}H_7SO_2ClCl_4$ und PCl_5 dargestellten, für welches der Schmelzpunkt von 56° C. angegeben ist, während das Tetrachlorid dem bei 176° C. schmelzenden gleichfalls von Widmann[2]) dargestellten zu entsprechen scheint. Mit voller Bestimmtheit lässt sich dies jedoch noch nicht behaupten.

Das Dichlor-β-Naphtol, welches sich als Dichlornaphtolnatrium in Natronlauge gelöst hatte, wurde durch Säuren ausgefällt und beim Durchschütteln mit Aether von diesem aufgenommen. Da es jedoch aus dieser ätherischen Lösung auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte, vielmehr in allen Lösungsmitteln leicht verharzt, so wurde es abfiltrirt und sublimirt. Wendet man dabei etwas starke Hitze an, so sublimirt es in schönen, glänzenden Nadeln, die jedoch beim Erkalten durch graugelbliche Körnchen verunreinigt sind. Beim langsamen Sublimiren dagegen bildet es prachtvoll zarte schneeige Gebilde, welche aus kleinen Nadeln bestehen, die nach der Mitte des Sublimationsgefässes zu etwas länger ausgebildet sind. Nimmt man diese Gebilde mittelst eines Platinspatel's aus den zum Sublimiren aufgesetzten Trichtern, so wickelt es sich genau wie zarte Watte zusammen, der es nun äusserlich vollständig gleicht.

Das Dichlor-β-Naphtol schmilzt bei 127—129° C.[3]), löst sich etwas in viel kaltem, mehr in heissem Wasser,

---

[1]) Berl. Ber. 12. 959.

[2]) Soc. chim. 28. 512.

[3]) Aus einigen Portionen wurde ein bei 105—110° C. schmelzendes Dichlornaphtol erhalten, welches äusserlich sehr rein aussah, dessen Schmelzpunkt jedoch nach öfterem Umsublimiren auf 127—129° C. stieg.

aus dem es sich wieder in wolkigen Gebilden ausscheidet. In Alkohol ist es leichter löslich, besonders in heissen, in Aether löst es sich sehr leicht und giebt in sehr stark concentrirter Lösung saure Reaktion.

Aus diesen Lösungen konnte es nicht krystallisirt erhalten werden, vielmehr nehmen dieselben bald eine röthlich gelbe Farbe an, indem ein Theil des Dichlornaphtol's verharzt. Auch beim Sublimiren bleibt stets ein kleiner harziger Rückstand zurück.

Dem Licht ausgesetzt erleidet auch das vorher schneeweisse Sublimat des Dichlornaphtol's insofern Veränderungen, als es sich nach und nach röthlich färbt.

Die Analysen lieferten nachstehende Zahlen:

0,3252 Grm. gaben 0,4288 Grm. AgCl = 0,10608 Grm. Cl = 32,68% Cl.

0,3042 Grm. gaben 0,4142 Grm. AgCl = 0,1027 Grm. Cl = 33,76% Cl.

0,2518 Grm. gaben 0,3342 Grm. AgCl = 0,082678 Grm. Cl = 32,835% Cl.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,2686 Grm. gaben 0,5570 Grm. CO_2 = 0,1519 Grm. C = 56,55% C.

0,2686 Grm. gaben 0,0749 Grm. H_2O = 0,008322 Grm. H = 3,098% H.

Gefunden:			Berechnet:
I.	II.	III.	
C = 56,55	—	—	C = 56,34%
H = 3,09	—	—	H = 2,81 „
Cl = 32,68	33,76	32,84	Cl = 33,33 „

Oxydation des Dichlornaphtol's.

Da die Trennung des Tri- und Tetrachlornaphtalin's ziemliche Schwierigkeiten bot, so musste vor der Hand auf eine Oxydation dieser Körper verzichtet werden: Andererseits war die Oxydation des Dichlornaphtol's von nicht geringerem Interesse.

Zu diesem Zwecke wurde das Dichlornaphtol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13, welche den Vortheil bietet, dass bei dieser Verdünnung eine gleichzeitige Nitrirung fast vollständig ausgeschlossen ist, in zugeschmolzener Röhre auf 200° C. 3 Stunden lang erhitzt. Sämmtliches Dichlornaphtol ist nach dieser Zeit verschwunden und man erhält eine vollständig klare Lösung, in welcher eine zu erwartende Phtalsäure enthalten sein musste. Durch Ausschütteln mit Aether wird dieselbe der Salpetersäure entzogen. Nach dem Abdunsten des Aethers zeigen sich an den Wandungen des Gefässes kleine Nadeln oder Prismen, welche einen Schmelzpunkt von etwa 140° C. haben.

Zur Reinigung und um gleichzeitig ein Phtalsäureanhydrid zu erhalten, wurden dieselben sublimirt. Auffallender Weise variirte jetzt der Schmelzpunkt des Sublimat's zwischen 130—140° C., während doch in fast allen bekannten Fällen der Schmelzpunkt der Phtalsäureanhydride bedeutend niedriger liegt, als der der Säure. Auch nach öfterem Sublimiren schwankte der Schmelzpunkt immer noch zwischen 130—140° C.

Leider reichte die erhaltene Menge des Reaktionsproduktes nicht hin, um dasselbe näher untersuchen zu können, zweifellos aber wurde durch eine Analyse, durch welche das bei der Oxydation abgespaltene Chlor bestimmt wurde, nachgewiesen, dass genau 1 Atom Chlor austritt, denn 0,6890 Grm. gaben 0,4650 Grm. AgCl = 0,1150 Grm.

Cl = 16,475% Cl, während sich für ein ausgetretenes Chlor 16,67% berechnen. Aus der von Claus und Dehne[1]) ausgeführten Oxydation für das aus β-Naphtolsulfonsäure und Phosphorpentachlorid erhaltene ε-Dichlornaphtalin geht nun unzweifelhaft hervor, dass die zwei Chloratome des ε-Dichlornaphtalin's auf beide Seiten des Naphtalinkernes vertheilt sind, da eine Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkt 148° C. und ein Chlorphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 95° C. erhalten wurde. Da nun bei der Oxydation des Dichlornaphtol's ein Chloratom austritt, so muss das zweite Chloratom auf die Seite des Naphtalinkernes getreten sein, auf welcher sich die Naphtolhydroxylgruppe schon befand und müsste demnach bei der Oxydation dieselbe Chlorphtalsäure erhalten werden wie aus dem ε-Dichlornaphtalin, oder aber eine Oxychlorphtalsäure.

Aus der Schwankung des Schmelzpunktes zwischen 130 und 140° C. scheint mir nun hervorzugehen, dass bei der Oxydation des Dichlornaphtol's beide Seiten des Naphtalinkernes befähigt sind, sich wegoxydiren zu lassen, so dass sowohl die bei 148° C. schmelzende Chlorphtalsäure, als auch eine Oxychlorphtalsäure entsteht, welche wahrscheinlich erst durch ihre Salze zu trennen sein werden.

[1]) Berl. Ber. 15. 319.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Claus, unter dessen Leitung die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ausgeführt wurden, erlaube ich mir für die mir stets gern gewährte Unterstützung und Belehrung meinen innigsten Dank zu sagen.